

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-092430

(43)Date of publication of application : 10.04.1998

(51)Int.Cl. H01M 4/58  
                   H01M 4/02  
                   H01M 10/40

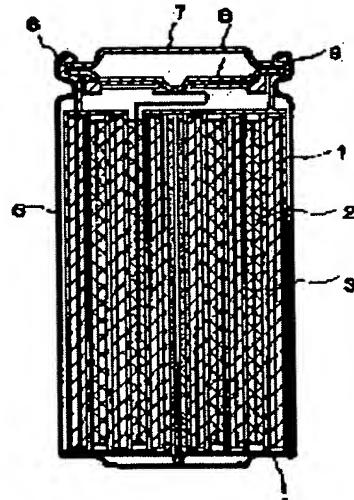
(21)Application number : 08-250134 (71)Applicant : YUASA CORP  
  (22)Date of filing : 20.09.1996 (72)Inventor : IGUCHI TAKAAKI

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To heighten capacity by using mixed active material of composite oxide mainly composed of lithium and manganese having a spinel structure and composite oxide mainly composed of lithium and nickel having a layer-like structure.

**SOLUTION:** A mixture having a weight ratio of  $A/B \geq 20/80$  is used as a positive electrode active material, where composite oxide mainly composed of lithium and manganese having a spinel structure is  $\text{LiXMnYOZ}$  (A) and composite oxide mainly composed of lithium and nickel is  $\text{LiNiO}_2$  (B). In a range where  $A/B$  is smaller than  $20/80$ , the amount of the  $\text{LiXMnYOZ}$  in the mixed active material is small so that the safety of a lithium secondary battery in which the  $\text{LiNiO}_2$  is a factor cannot be guaranteed. Also the rapid rise of potential at a discharge end, which is the feature of the  $\text{LiXMnYOZ}$ , hardly appears in a battery voltage so that circuit design becomes complex to cause high cost.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.09.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-92430

(43) 公開日 平成10年(1998)4月10日

(51) Int. Cl. 6  
H01M 4/58  
4/02  
10/40

識別記号

F I  
H01M 4/58  
4/02  
10/40

C  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平8-250134

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション  
大阪府高槻市城西町6番6号

(22) 出願日 平成8年(1996)9月20日

(72) 発明者 井口 隆明

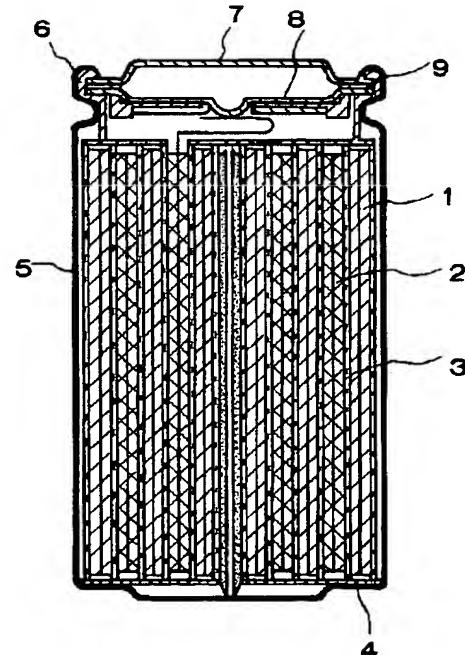
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 高容量、高安全性で且つ低コストなリチウム  
二次電池を提供することを目的とする。

【構成】 正極活性物質が、スピネル構造を有するリチウム  
とマンガンを主体とする複合酸化物 (A) と、層状構  
造を有するリチウムとニッケルを主体とする複合酸化物  
(B) との混合体あるいは複合体からなるリチウム二次  
電池とすることで、上記目的を達成できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質が、スピネル構造を有するリチウムとマンガンを主体とする複合酸化物(A)と、層状構造を有するリチウムとニッケルを主体とする複合酸化物(B)との混合体あるいは複合体からなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 正極活物質として、スピネル構造を有するリチウムとマンガンを主体とする複合酸化物(A)と層状構造を有するリチウムとニッケルを主体とする複合酸化物(B)が、重量比A/B $\geq 20/80$ の混合体あるいは複合体を使用したことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 前記のリチウムとニッケルを主体とする複合酸化物が、ニッケルの一部をアルミニウムで置換したものである請求項1又は2記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池に関するもので、さらに詳しくはその正極活物質に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は負極であるリチウムの電位が極めて卑であるために、電池の電圧が高く、且つリチウムの体積、重量エネルギー密度が高いため、高エネルギー密度の二次電池とすることが可能である。リチウムがデンドライト状に析出成長する特徴によって電池短絡を引き起こす問題などから、リチウムイオンを吸収放出することが可能なカーボン材料やリチウム合金などを負極に使用した場合も同様である。また、この場合に、正極活物質材料も高電位であることが必要であり、リチウム電位に対して4V水準で作動する活物質材料が研究され、あるいは電池として実用化されている。

【0003】 これらの活物質の代表的なものとして、層状構造を有するリチウムコバルト複合酸化物Li<sub>1</sub>C<sub>0</sub>O<sub>2</sub>、リチウムニッケル複合酸化物Li<sub>1</sub>NiO<sub>2</sub>、あるいはスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物Li<sub>1</sub>Mn<sub>1</sub>O<sub>4</sub>などが挙げられる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 これらの正極活物質は、各々一長一短の特徴を有している。リチウムコバルト複合酸化物は、比較的高いエネルギー密度と高い安定性を有する材料であり、リチウム電位に対して4V水準で作動する正極活物質として使用され、実用化に至っているが、一方では、出発原料であるC<sub>0</sub>化合物が高価で、且つ原料資源の安定供給に対する問題などが危惧されている。

【0005】 リチウムニッケル複合酸化物は、原料コストはC<sub>0</sub>に比べて低く、且つ高容量であるので、リチウムコバルト複合酸化物を使用したものに比べて安価で高エネルギー密度のリチウム二次電池にすることが可能で

ある。また、結晶構造の安定化を目的としてニッケルの一部を一種またはそれ以上の元素で置換することによって、性能が向上する。しかし、電池の安全性に対する問題点が危惧されている。これは、充電によって生成するNiO<sub>2</sub>が、圧壊および釘刺しによる電池の内部短絡時に生じる急激な熱によって電解液を分解し、発熱および可燃性のガスを発生する。また、NiO<sub>2</sub>は同時に自ら酸素を放出し安定なNiOとなる。ここで生じる酸素は可燃性ガスを燃焼させる働きがある。従って、リチウムニッケル複合酸化物を使用したリチウム二次電池は、圧壊や釘刺しによって破裂や発火を起こす。

【0006】 一方、リチウムマンガン複合酸化物は、原料コストがC<sub>0</sub>、Niに比べると安価であり、且つ充電末期で電位が急激に立ち上がる特徴および過充電に対して高い安定性を有しているため、リチウムコバルト複合酸化物やリチウムニッケル複合酸化物を使用したリチウム二次電池の場合に必要であった、電池パック内に併設する過充電保護回路が不要となったり、周辺回路の設計が簡素化できることなどから、安価で安全性の高いリチウム二次電池とすることが可能である。また、リチウムニッケル複合酸化物と同様に、結晶構造の安定化を目的としてマンガンの一部を一種またはそれ以上の元素で置換することによって性能が向上する。しかし、リチウムコバルト複合酸化物やリチウムニッケル複合酸化物に比べて、容量が小さいという問題がある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、これらの問題を解決すべくなされたものであって、高容量高安全性で且つ安価なリチウム二次電池を提供することにある。本発明は、正極活物質が、スピネル構造を有するリチウムとマンガンを主体とする複合酸化物(A)と、層状構造を有するリチウムとニッケルを主体とする複合酸化物(B)との混合活物質を使用したことを特徴とする。また、本発明は、正極活物質としてスピネル構造を有するリチウムとマンガンを主体とする複合酸化物(A)と層状構造を有するリチウムとニッケルを主体とする複合酸化物(B)が、重量比A/B $\geq 20/80$ の混合活物質を使用したことを特徴とする。さらには、該リチウムとニッケルを主体とする複合酸化物のニッケルの一部をアルミニウムで置換したことを特徴とするものである。

## 【0008】

【作用】 この発明による効果としては以下のことが挙げられる。尚、便宜上、スピネル構造を有するリチウムとマンガンを主体とする複合酸化物をLi<sub>1</sub>Mn<sub>1</sub>O<sub>4</sub>、層状構造を有するリチウムとニッケルを主体とする複合酸化物をLi<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>O<sub>2</sub>とする。

【0009】 本発明に係わるLi<sub>1</sub>Mn<sub>1</sub>O<sub>4</sub>とLi<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>O<sub>2</sub>を混合することによって、両活物質は原料コストが低いために、この混合活物質を使用したリチウム二次電池は安価なものとすることができる。

【0010】また、 $\text{Li}, \text{Mn}, \text{O}_2$  と  $\text{Li}, \text{Ni}, \text{O}_2$  を混合することによって、 $\text{Li}, \text{Ni}, \text{O}_2$  は  $\text{Li}, \text{Mn}, \text{O}_2$  に比べて容量が大きいため、 $\text{Li}, \text{Mn}, \text{O}_2$  のみを正極活物質として使用したリチウム二次電池よりも高エネルギー密度化が可能である。

【0011】さらには、 $\text{Li}, \text{Mn}, \text{O}_2$  と  $\text{Li}, \text{Ni}, \text{O}_2$  を混合することによって、 $\text{Li}, \text{Ni}, \text{O}_2$  のみを正極活物質として使用したリチウム二次電池の安全性に対する問題点を解消することが可能である。 $\text{Li}, \text{Ni}, \text{O}_2$  のみを正極活物質として使用したリチウム二次電池では、充電によって生成する  $\text{NiO}_2$  が、圧壊および釘刺しによる電池の内部短絡時に生じる急激な熱によって電解液を分解し、発熱および可燃性のガスを発生する。また、 $\text{NiO}_2$  は同時に自ら酸素を放出し安定な  $\text{NiO}$  となる。ここで生じる酸素は可燃性ガスを燃焼させる働きがある。従って、リチウムニッケル複合酸化物を使用したリチウム二次電池は、圧壊や釘刺しによって破裂や発火を起こす。しかし、 $\text{Li}, \text{Ni}, \text{O}_2$  活物質粒子中に  $\text{Li}, \text{Mn}, \text{O}_2$  粒子を混在させることによって、電極中において  $\text{NiO}_2$  などの電池の破裂、発火に対して触媒的作用を有する生成物の粒子連結を、 $\text{Li}, \text{Mn}, \text{O}_2$  粒子がランダムに断絶することが可能となるため、電池短絡時の電解液分解反応や発熱反応が連続的、加速度的に起こることがないため、従ってリチウム二次電池の破裂、発火を防止することができる。

【0012】さらには、 $\text{Li}, \text{Mn}, \text{O}_2$  と  $\text{Li}, \text{Ni}, \text{O}_2$  を混合することによって、 $\text{Li}, \text{Mn}, \text{O}_2$  の充電末期で電位が急激に立ち上がる特徴および過充電に対して高い安定性を有しているため、 $\text{LiCOO}_2$  や  $\text{Li}, \text{Ni}, \text{O}_2$  を正極活物質として使用したリチウム二次電池の場合に比べて、電池パック内の過充電保護回路が不要となったり、周辺回路の設計が簡素化できるため、二次電池システムとして大きなコストの低減につながる。さらには、 $\text{Li}, \text{Mn}, \text{O}_2$  と  $\text{Li}, \text{Ni}, \text{O}_2$  を混合することによって、負極材料として種々の初期 A h 効率を有するものを使用した場合、それに対応させて適宜正極活物質の混合比を変えることも可能となる。

【0013】また、本発明は、 $\text{Li}, \text{Mn}, \text{O}_2$  と  $\text{Li}, \text{Ni}, \text{O}_2$  の混合比に制限を付与することで、さらに大きな効果を得ることができる。すなわち、混合活物質  $\text{Li}, \text{Mn}, \text{O}_2$  (A) と  $\text{Li}, \text{Ni}, \text{O}_2$  (B) の重量比  $A/B \geq 20/80$  であるリチウム二次電池であることが望ましい。

【0014】その理由としては、 $A/B = 20/80$  より小さい範囲では、混合活物質中の  $\text{Li}, \text{Mn}, \text{O}_2$  量が小さくなるため、 $\text{Li}, \text{Ni}, \text{O}_2$  が要因となるリチウム二次電池の安全性を保証することができなくなる。また、 $\text{Li}, \text{Mn}, \text{O}_2$  の特徴である充電末期における電位の急激な上昇が電池電圧に現れにくくなるため、つまり電池パックへの過充電保護回路の併設や、周辺回路

設計が複雑になるため、リチウム二次電池のコスト高につながる。

【0015】本発明は、正極活物質として、スピネル構造を有するリチウムとマンガンを主体とする複合酸化物と、層状構造を有するリチウムとニッケルを主体とする複合酸化物を混合したものを使用したリチウム二次電池であるが、各々の活物質の結晶構造を安定化するためにマンガンあるいはニッケルの一部を一種あるいはそれ以上の元素で置換することによっても、効果は同様に得られる。特に、層状構造を有するリチウムとニッケルを主体とする複合酸化物のニッケルの一部をアルミニウムで置換した活物質とすることにより、さらなる効果が得られる。層状構造を有するリチウムとニッケルを主体とする複合酸化物は、過充電（リチウムの引き抜き量が大きい状態）されると、2相領域にまで反応が進行するため結晶構造の変化によると考えられる容量の低下が発生する。よって、充電時に引き抜かれるリチウム量を制限するために、ニッケルの一部をアルミニウムで置換することにより、充電終止電圧の設定によって過充電されることが無くなるため、リチウム二次電池の性能は向上する。また、充電によって生成する  $\text{NiAlO}_2$  が絶縁性であることから、安全性の向上に対しても効果が得られるものと考えられる。

#### 【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例を挙げて具体的に説明する。ここで、スピネル構造を有するリチウムとマンガンを主体とする複合酸化物として  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、層状構造を有するリチウムとニッケルを主体とする複合酸化物として  $\text{LiNiO}_2$  を例に挙げて説明する。

【0017】（実施例1）正極活物質であるリチウム・マンガン複合酸化物  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (A) とリチウム・ニッケル複合酸化物  $\text{LiNiO}_2$  (B) は、各々以下の方法により合成した。

【0018】 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は、出発原料として二酸化マンガン  $\text{MnO}_2$  と炭酸リチウム  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を  $\text{Li}/\text{Mn} = 1.00/2.00 \sim 1.05/2.00$  となるように混合した混合物を、空気中  $750 \sim 800^\circ\text{C}$  の温度で約15時間焼成することにより生成した。この生成物を粉碎器により粉碎後、分級することによって  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を得た。

【0019】一方、 $\text{LiNiO}_2$  は、出発原料として酸化ニッケル  $\text{NiO}$  と水酸化リチウム  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  を  $\text{Li}/\text{Ni} = 1.00/1.00 \sim 1.03/1.00$  となるように混合した混合物を、酸素気流中  $700 \sim 800^\circ\text{C}$  の温度で約15時間焼成することにより生成した。この生成物を粉碎器により粉碎後、分級することによって  $\text{LiNiO}_2$  を得た。

【0020】以上的方法により得られた正極活物質を、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (A) と  $\text{LiNiO}_2$  (B) を重量比 A

$A/B = 20/80$  で十分に混合した。この混合活物質を 87 重量%、導電剤として黒鉛を 10 重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 3 重量% として、正極合剤を調整した。この正極合剤を N-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーにして、厚さ 20 ミクロンのアルミニウム箔の両面に均一に塗布した後に、乾燥し加圧成型することにより正極 1 とした。

【0021】負極 2 は、活物質として黒鉛材料を 90 重量%、結着剤 10 重量% を混合し、負極合剤を調整した。塗布金属箔が銅箔であること以外は正極 1 と同様にして作製した。

【0022】この作製された帯状の正極 1 と負極 2 を微多孔性ポリオレフィンフィルムよりなるセパレータ 3 を介して、多数回巻き回した後、最外周の巻き終わりの部分をテープで固定した。この様にして作製された多巻き式電極体を、ニッケルメッキが施された鉄製円筒型電池缶 5 に収納し、多巻き式電極体の上下に絶縁板 4 を設置した。アルミニウム製の集電リードを正極 1 から導き出し、電池蓋 7 に設置された安全弁 8 の突起部分に溶接した。一方、ニッケル製の集電リードを負極 2 から導き出し、電池缶 5 の底部に溶接した。

【0023】これに電解液を注入した後に、封口ガスケット 6 を介して電池缶 5 をかしめることにより、電池蓋 7 を固定し、外径が 18 mm および高さが 6.5 mm の円筒型電池を作製した。尚、電池蓋 7 には、電流遮断機構を有する安全弁 8 と PTC 素子 9 が備わっている。また、電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（体積比 1:1）に LiClO<sub>4</sub> を 1 mol/L リットルとなるように溶解したものを使用した。この電池をリチウム二次電池（実施例 A）とする。

【0024】（実施例 2）混合正極活物質中のリチウム・ニッケル複合酸化物として、LiNi<sub>0.70</sub>Al<sub>0.30</sub>O<sub>4</sub>

10

30

20

30

50

を使用したこと以外は、実施例 1 と同様に作製した。この電池をリチウム二次電池（実施例 B）とする。

【0025】（実施例 3）正極活物質として、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A) と LiNi<sub>0.70</sub>Al<sub>0.30</sub>O<sub>4</sub> (B) の混合比が A/B = 50/50 であること以外は、実施例 1 と同様に作製した。この電池をリチウム二次電池（実施例 C）とする。

【0026】（実施例 4）正極活物質として、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A) と LiNi<sub>0.70</sub>Al<sub>0.30</sub>O<sub>4</sub> (B) の混合比が A/B = 80/20 であること以外は、実施例 1 と同様に作製した。この電池をリチウム二次電池（実施例 D）とする。

【0027】（比較例 1）正極活物質として、LiNiO<sub>2</sub> のみを使用したこと以外は、実施例 1 と同様に作製した。この電池をリチウム二次電池（比較例 E）とする。

【0028】（比較例 2）正極活物質として、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A) と LiNiO<sub>2</sub> (B) の混合比が A/B = 10/90 であること以外は、実施例 1 と同様に作製した。この電池をリチウム二次電池（比較例 F）とする。

【0029】以上のようにして作製したリチウム二次電池の実施例 A, B, C, D および比較例 E, F を用いて、充電電圧 4.25 V, 充電電流 200 mA および放電終止電圧 3.00 V, 放電電流 200 mA の条件で容量サイクル試験を実施した。1 サイクル目の放電容量と、それに対する 200 サイクル目の放電容量の比（容量維持率）を求めた。

【0030】また、201 サイクル目の充電によって充電末の状態にある電池を使用して、釘刺しによる安全性の調査により破裂、発火の有無を、各々のリチウム二次電池について確認した。容量-サイクル試験結果および安全性試験結果を表 1 に示す。

### 【0031】

【表 1】

	正極活物質構成	初期容量 (mAh)	容量維持率 (%)	破裂・発火 の有無
実施例 A	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / LiNiO <sub>2</sub> = 20/80	1840	80	無し
実施例 B	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / LiNi <sub>0.70</sub> Al <sub>0.30</sub> O <sub>4</sub> = 20/80	1750	85	無し
実施例 C	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / LiNiO <sub>2</sub> = 50/50	1600	85	無し
実施例 D	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / LiNiO <sub>2</sub> = 80/20	1280	90	無し
比較例 E	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / LiNiO <sub>2</sub> = 0/100	2000	75	有り
比較例 F	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / LiNiO <sub>2</sub> = 10/90	1920	77	有り

【0032】表 1 から分かるように、本発明によるリチウム二次電池実施例 A～D は、正極活物質に LiNiO<sub>2</sub> が使用されているにもかかわらず、安全性試験によって電池の破裂や発火が発生しなかった。一方、比較例 E および F では、本発明の範囲における正極活物質の混合重量比から外れているため、同様の安全性試験によって電池の破裂、発火が発生した。これは、正極活物質がし

i NiO<sub>2</sub> が単独あるいは LiNiO<sub>2</sub> の混合重量比率が大きいため、電池反応によって生成する NiO<sub>2</sub> が、リチウム二次電池の圧壊および釘刺しによる内部短絡によって、電池が破裂や発火を引き起こす触媒的作用をすると考えられる。混在する LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 量が小さいため、電極中における NiO<sub>2</sub> などの反応活性な粒子の連結を断絶することができず、反応が連続的、加速度的に

7  
起こったものと考えられる。

【0033】つまり、本発明によるリチウム二次電池は、正極活物質としてスピネル構造を有するリチウムとマンガンを主体とする複合酸化物と、層状構造を有するリチウムとニッケルを主体とする複合酸化物とを混合したものを使用しているため、安全性の高いものとなる。

【0034】さらには、リチウム二次電池実施例Bから分かるように、混合活物質中のリチウムとニッケルを主体とする複合酸化物のニッケルの一部をアルミニウムで置換したものを使用すると、サイクル経過による容量維持率が高くなる。これは、層状構造を有するリチウムとニッケルを主体とする複合酸化物は、リチウムの脱挿入反応（充放電反応）が2相領域に至ると、構造変化によると考えられる容量の低下が起こるが、ニッケルの一部をアルミニウムで置換することによって電池反応に関与するLiの脱挿入量が制限されるため、リチウム二次電池のサイクル性能が向上したものと考えられる。

【0035】なお、本発明リチウム二次電池は上記実施例に記載された活物質の出発原料、製造方法、正極、負極、電解質、セパレータ及び電池形状などに限定される

ものではない。また、電解質、セパレータの代わりに固体電解質を用いるものなどにも適用可能である。

【0036】

【発明の効果】本発明は、上述の如く構成されているので、高容量、高安全性で且つ低コストなリチウム二次電池を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例電池に係わる円筒型リチウム二次電池の断面図である。

10 【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 絶縁板
- 5 電池缶
- 6 封口ガスケット
- 7 電池蓋
- 8 安全弁
- 9 PTC素子

20

【図1】

